

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2003-203628

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.CI.

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 6/16

H01M 10/40

// C01B 31/02

(21)Application number : 2001-401699

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

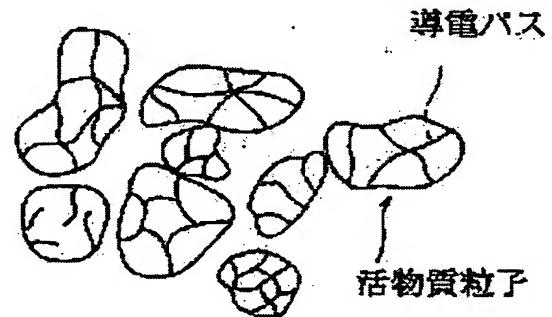
(72)Inventor : IMACHI NAOKI
NAKANE IKURO
UBUKAWA SATOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high-rate discharging characteristics by enhancing conductivity through reduction of electric resistance of a positive electrode active material made of olivin type lithium phosphate.

SOLUTION: With the nonaqueous electrolyte battery provided with a positive electrode having positive electrode active material particles including olivin lithium phosphate expressed in LiMPO_4 (M being at least one or more kinds of elements selected from Co, Ni, Mn, and Fe), a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, olivin lithium phosphate particles with conductive paths made of carbon built in inside the particles are used as positive electrode active material particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-203628

(P2003-203628A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int.Cl.⁷

H 01 M 4/58
4/62
6/16
10/40

// C 01 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

H 01 M 4/58
4/62
6/16
10/40

C 01 B 31/02

テ-マコ-ト^{*} (参考)

4 G 1 4 6
Z 5 H 0 2 4
Z 5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2001-401699 (P2001-401699)

(22) 出願日

平成13年12月28日 (2001.12.28)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井町 直希

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

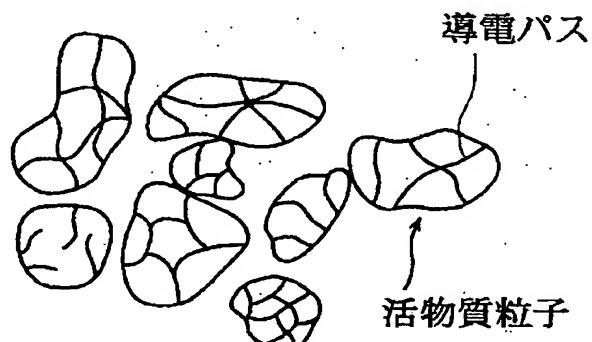
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オリビン型リン酸リチウムからなる正極活物質の電気抵抗を低減させて導電性を高めることにより、高率放電特性を向上させる。

【解決手段】 LiMPO_x (MはCo、Ni、Mn、Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素) で表されるオリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質粒子を有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、正極活物質粒子として、粒子内部に炭素からなる導電バスが組み込まれたオリビン型リン酸リチウム粒子を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $LiMPO_x$ (MはCo, Ni, Mn, Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素)で表されるオリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質を有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、前記オリビン型リン酸リチウムは、その粒子内部に炭素からなる導電バスが組み込まれた粒子からなる、ことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記炭素が有機物由来の炭素である、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記オリビン型リン酸リチウムにおけるMが、少なくともFeを含む1種以上の元素である、ことを特徴とする請求項2に記載の非水電解質電池。

【請求項4】 $LiMPO_x$ (MはCo, Ni, Mn, Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素)で表されるオリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質を有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池を製造する方法であって、

前記オリビン型リン酸リチウムを焼成により合成するための合成原料と、有機物とを混合する混合工程と、前記混合工程で混合した混合物を焼成することにより、オリビン型リン酸リチウムを合成すると同時に、オリビン型リン酸リチウム粒子の内部に炭素からなる導電バスを組み込む焼成工程と、を備える正極活物質製造工程を有する、ことを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項5】 前記混合工程が、前記オリビン型リン酸リチウムを焼成により合成するための複数の原料を混合する第一混合工程と、前記第一混合工程で混合した混合物に有機物粉末を混合する第二混合工程とからなる、ことを特徴とする請求項4に記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項6】 前記有機物が多糖類である、ことを特徴とする請求項4または5に記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項7】 前記有機物が、セルロース、デキストリン、またはデンプンである、ことを特徴とする請求項4または5に記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項8】 前記合成原料に対する前記有機物の混合割合が、当該合成原料から合成できるオリビン型リン酸リチウムの理論量を基準とし、その10質量%以下である、ことを特徴とする請求項7に記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オリビン型リン酸リチウムを正極活物質とする非水電解質電池に関し、正極活物質であるオリビン型リン酸リチウムの導電性の改

良に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水電解質電池の正極活物質としては、従来、コバルト酸リチウムが主流となっている。しかし、コバルト酸リチウムの原料であるコバルトは産出量が少なく高価であるので、コバルト酸リチウムを用いると、電池の生産コストが高くなる。また、コバルト酸リチウムを用いた電池は、電池温度が上昇した場合における安全性に課題を有している。

【0003】 このため、コバルト酸リチウムに代わる正極活物質として、現在、マンガン酸リチウムやニッケル酸リチウム等の利用が検討されているが、マンガン酸リチウムは、十分な放電容量が実現できず、また電池温度が高まるとマンガンが溶解する等の問題点を有している。他方、ニッケル酸リチウムは、放電電圧が低くなる等の問題点を有している。

【0004】 このようなこともあって、最近 $LiCoPO_4$ や $LiFePO_4$ 等のオリビン型リン酸リチウムが、コバルト酸リチウムに代替し得る正極活物質材料として注目されており、例えば特開平9-134724号公報、特開平9-134725号公報、特開2001-85010号公報等において、種々な検討結果が報告されている。

【0005】 上記オリビン型リン酸リチウムは、一般式が $LiMPO_x$ (MはCo, Ni, Mn, Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素)で表されるリチウム複合化合物であり、核となる金属元素Mの種類によって作動電圧が異なる。したがって、Mの選択により電池電圧を任意に選定でき、また理論容量も140~170mA h/g程度と比較的高いので、単位質量当たりの電池容量を大きくすることができるという利点がある。更に上記一般式におけるMとして、鉄を選択することができ、鉄は産出量が多く安価であることから、鉄を用いることにより生産コストを大幅に低減させることができるという利点を有している。

【0006】 しかしながら、オリビン型リン酸リチウムを非水電解質電池用の正極活物質として使用するには、未だ解決すべき課題があり、特に次のことが大きな障害となっている。すなわち、オリビン型リン酸リチウムは電池充放電時のリチウム脱挿入反応が遅く、またコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、或いはマンガン酸リチウム等に比べて電気抵抗が非常に大きい。このためオリビン型リン酸リチウムを用いた電池は、従来より知られているコバルト酸リチウム等を用いた電池に比較して、放電容量が劣る。特にハイレート放電時には、抵抗過電圧や活性化過電圧が増大するため、顕著に電池特性が劣化するという課題がある。

【0007】 オリビン型リン酸リチウムにおける上記原因としては、オリビン型リン酸リチウムにおけるP-O結合が非常に強いため、リチウムの挿入離脱に直接関与

するLi-Oの相互作用が相対的に弱くなるためであると考えられる。オリビン型リン酸リチウムのこのような弱点を補う手段としては、特開2001-110414号公報で、LiFePO₄粉末に、導電性で且つ酸化還元電位がLiFePO₄よりも貴な物質の粉末を担持させる技術が提案されている。

【0008】しかしながら、この技術によっても、未だ十分な放電性能が得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、オリビン型リン酸リチウムを正極活物質とする非水電解質電池において、正極活物質であるオリビン型リン酸リチウムの導電性を改善し、オリビン型リン酸リチウムの持つ優れた電気化学的特性を引き出し、もって安全性に優れかつ高容量でハイレート放電特性にも優れた非水電解質電池を安価に提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の非水電解質電池は、LiMPO_x（MはCo、Ni、Mn、Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素）で表されるオリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質を有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、前記オリビン型リン酸リチウムとして、その粒子内部に炭素からなる導電バスが形成された粒子を用いることを特徴とする。

【0011】この構成であると、粒子内部に形成された炭素からなる導電バスが、正極活物質粒子相互間の導電性を向上させるのみならず、粒子内部の電子導電性をも向上させる。したがって、正極活物質としての利用率が高まり、放電容量が顕著に増加すると共に、ハイレート放電性能が顕著に高まる。

【0012】ここで、上記構成における「粒子内部」とは、一次粒子の内部を意味している。このことを言い換えると、粒子表面に炭素が付着した二次粒子が多数凝集して巨大粒子化（凝集粒子）した粒子の内部を意味していない。但し、一次粒子内部に炭素導電バスが組み込まれている限り、導電バス組み込み粒子の表面に更に炭素粒子が付着していてもよく、またこのような二次粒子が多数凝集して巨大粒子（凝集粒子）となっていてもよい。図2に、本発明にかかる導電バス組み込み粒子の概念図を示す。

【0013】上記構成において、前記炭素を有機物由來の炭素とするのがよい。有機物を炭化させた炭素であると、炭素相互が連続しているので導電バスとして好適に機能するからである。

【0014】また、上記構成において、前記オリビン型リン酸リチウムにおけるMを、少なくともFeを含む1種以上の元素とするのがよい。Feを用いたオリビン型リン酸リチウムは安価であるが、導電性に劣る。ところが、このようなオリビン型リン酸リチウム粒子の内部に

炭素からなる導電バスを組み込むと、一層顕著に導電性が改善される。したがって、この構成によると、安全性に優れ且つ高容量でハイレート放電特性にも優れた非水電解質電池を一層安価に提供できることになる。

【0015】また、上記目的を達成するための本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、次のように構成されている。すなわち、LiMPO_x（MはCo、Ni、Mn、Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素）で表されるオリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質を有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池を製造する方法であって、前記オリビン型リン酸リチウムを焼成により合成するための合成原料と、有機物とを混合する混合工程と、前記混合工程で混合した混合物を焼成することにより、オリビン型リン酸リチウムを合成すると同時に、オリビン型リン酸リチウム粒子の内部に炭素からなる導電バスを組み込む焼成工程と、を備える正極活物質製造工程を有する。

【0016】この構成では、オリビン型リン酸リチウムの合成原料と、有機物とを混合した後に、この混合物を焼成するが、この方法であると、オリビン型リン酸リチウムの合成と同時平行的に、有機物が焼成され炭化される。したがって、オリビン型リン酸リチウム粒子の形成と同時に、その内部に炭素導電バスを形成できる。

【0017】上記構成において、前記混合工程が、前記オリビン型リン酸リチウムを焼成により合成するための複数の原料を混合する第一混合工程と、前記第一混合工程で混合した混合物に有機物粉末を混合する第二混合工程とからなるものとするのがよい。

【0018】オリビン型リン酸リチウム原料を予め混合しておき、これに有機物粉末を混合する方法であると、無機物であるオリビン型リン酸リチウム原料と有機物粉末とを十分に混合できる。したがって、その後行う焼成により、内部にネットワーク状の良好な導電バスを有するオリビン型リン酸リチウム焼成物が得られる。このようなオリビン型リン酸リチウム粒子からなる正極活物質は、導電性が大幅に改善されているので、オリビン型リン酸リチウムの優れた電気化学的特性を十分に発揮できるものとなる。

【0019】また、上記構成において、前記有機物として多糖類を使用するのがよい。多糖類は炭化し易く、且つ炭素数が多いので、炭化により連続した好適な炭素導電バスが形成できる。

【0020】また、上記構成において、前記有機物として、セルロース、デキストリン、またはデンプンを使用するのがよい。これらを用いると、好適な導電バスを生産性良く形成することができる。

【0021】また、上記構成において、前記合成原料に対する前記有機物の混合割合を、当該合成原料から合成できるオリビン型リン酸リチウムの理論量を基準とし、その10質量%以下とするのがよい。

【0022】有機物の混合量を多くすると、当然にオリビン型リン酸リチウム粒子の内部により多くの炭素が生成される。よって、粒子の導電性が高まるが、その一方で活物質本体であるリン酸リチウムの量が小さくなり、これは活物質粒子の理論容量を低下させる方向に作用する。よって、炭素含有による導電性向上効果と、リン酸リチウムの量が小さくなることによる容量低下とをバランスさせる必要があるが、オリビン型リン酸リチウムの理論量を基準とし、その10質量%以下の割合でセルロース等を添加した場合においては、炭素含有による容量増加効果が、リン酸リチウムの量が小さくなることによる容量低下効果を上回る。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、実施例および比較例に基づいて説明する。

(実施例1) (正極の作製) ; 先ず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、酸化コバルト (CoO) と、五酸化ニリン (P_2O_5) とが化学量論比 0.5 : 1.0 : 0.5 となるように秤量した後、メノー乳鉢を用いてよく混合し、更にこの合剤に、化学量論的に予想されるオリビン型リン酸リチウム (LiCoPO_4) 合成量に対し、5質量% (w t. %) のカルボキシメチルセルロース (CMC) を添加して十分に混合した。この混合末を大気中 600°C で 15 時間焼成して目的物である導電バス組み込み LiCoPO_4 粒子 (正極活物質粒子 ex1) を作製した。なお、この粒子の粒径をレーザ回折式粒度分布測定装置を用いて測定したところ、およそ 5 μm ~ 30 μm であった。

【0024】次に、上記正極活物質粒子と、導電剤であるグラファイトとを 90 : 5 の質量比で混合して正極合剤粉末とした。これを混合装置 [例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置 AM-15F] 内に 200 g 充填し、回転数 1500 rpm で 10 分間動作させて、圧縮・衝撃・せん断作用を及ぼして混合して混合正極活物質を得た。次いで、この混合正極活物質とフッ素系樹脂接着剤 (PVdF) とを質量比が 95 : 5 となるように、N-メチルピロリドン (NMP) 溶剤中で混合し、正極合剤スラリーとした。この後、この正極合剤スラリーをアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥、圧延して正極となした。

【0025】(負極の作製) ; 黒鉛より成る負極活物質と、スチレン系接着剤との質量比が 98 : 2 となるように、N-メチルピロリドン溶剤中で両者を混合して、負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを銅箔から成る負極芯体の両面の全面にわたって均一に塗布し、乾燥、圧延して負極となした。

【0026】(電極体の作製) ; 上記正極と負極とに、それぞれ正極リード、負極リードを取り付けた後、両極を、ポリエチレン製のセパレータを介して重ね合わせた後、巻き取り機により捲回した。次いで捲回体の最外周

をテープ止めし、加圧して偏平渦巻状の電極体を作製した。

【0027】(電池の作製) ; ラミネート外装体を用いて薄型の非水電解質電池を構成した。図 3 ~ 図 5 を用いて説明する。図 3 は実施例 1 電池の正面図、図 4 は図 3 の A-A 線矢視断面図、図 5 は実施例 1 電池に用いた電極体の斜視図である。また、図 3 ~ 5 の符号 1 は電極体、2 は外装体の収納空間、3 はラミネート外装体、4 a ~ c は封止部、5 は正極、6 は負極、7 は正極タブ、8 は負極タブである。

【0028】先ず、シート状のアルミニウムラミネート材を用意し、このアルミニウムラミネート材における端部近傍同士を重ね合わせ、重ね合わせ部を溶着して封止部 4 c を形成した。次に、この筒状のアルミニウムラミネート材の収納空間 2 内に上記で作製した電極体 1 を挿入した。この際、筒状のアルミニウムラミネート材の一方の開口部から正負集電タブ 7・8 が突出するように電極体 1 を配置した。次に、この状態で、両集電タブ 7・8 が突出している開口部を溶着し封止して封止部 4 a を形成した。溶着は、高周波誘導溶着装置を用いて行った。

【0029】次いで、エチレンカーボネート 30 体積% とジエチルカーボネート 70 体積% とが混合された混合溶媒に、電解質塩としての LiPF_6 が 1 M の割合で添加された電解液を調製し、この電解液をラミネート外装体の収納空間 2 内に注入した。この後、上記封止部 4 a とは反対側のアルミニウムラミネート材の端部を溶着し、封止部 4 b を形成することにより非水電解質電池 (電池容量: 600 mAh) を作製した。

【0030】(実施例 2) 酸化コバルト (CoO) に代えて、酸化ニッケル (NiO) を用いて導電バス組に込み LiNiPO_4 粒子 (ex2) を作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 に係る非水電解質電池を作製した。

【0031】(実施例 3) 酸化コバルト (CoO) に代えて、二酸化マンガン (MnO_2) を用いて導電バス組に込み LiMnPO_4 粒子 (ex3) を作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る非水電解質電池を作製した。

【0032】(実施例 4) 炭酸リチウム Li_2CO_3 、ショウ酸鉄 $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) をそれぞれ化学量論比 0.5 : 1.0 : 1.0 となるように秤量した後、メノー乳鉢を用いてよく混合し、更にこの合剤に化学量論的に合成が予想されるオリビン型リン酸リチウム (LiFePO_4) に対して 5 質量% となるようにカルボキシメチルセルロース (CMC) を添加し、Ar-H₂ 霧囲気下 600°C で 15 時間焼成して目的物である導電バス組み込み LiFePO_4 粒子 (ex4) を得た。これ以外の事項については、上記実施例 1 と同様に行い、実施例 4 に

、係る非水電解質電池を作製した。

〔0033〕（実施例5）炭酸リチウムLi₂CO₃、二酸化マンガン(MnO₂)、ショウ酸鉄Fe₂C₂O₄・H₂O、リン酸二水素アンモニウム(NH₄)₂HPO₄・4H₂Oをそれぞれ化学量論比0.5:0.5:0.5:1.0となるように秤量した後、メノー乳鉢を用いてよく混合し、更にこの合剤に化学両論的に合成が予想される正極材料LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄に対して5質量%となるようにカルボキシメチルセルロース(CMC)を添加し、Ar-H₂雰囲気下600°Cで15時間焼成して目的物である導電バス組み込みLiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄粒子(ex5)を得た。これ以外の事項については、上記実施例1と同様に行い、実施例5に係る非水電解質池を作製した。

【0034】(実施例6)実施例4におけるCMCの添加量(5質量%)を、2質量%に変えて正極活性物質粒子ex6を作製したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例6に係る非水電解質電池を作製した。

【0035】(実施例7)実施例4におけるCMCの添加量(5質量%)を、10質量%に変えて正極活性物質粒子ex7を作製したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例7に係る非水電解質電池を作製した。

【0036】(実施例8)実施例4におけるCMCの添加量(5質量%)を、15質量%に変えて正極活性物質粒子ex8を作製したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例8に係る非水電解質電池を作製した。

【0037】(実施例9)実施例4におけるCMCの添加量(5質量%)を、20質量%に変えて正極活性物質粒子ex9を作製したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例9に係る非水電解質電池を作製した。

〔0038〕(実施例10)実施例4におけるCMCの添加量(5質量%)に代えて、デキストリンを5質量%添加して正極活性物質粒子ex10を作製したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例10に係る非水電解質電池を作製した。

【0039】(実施例11)実施例4におけるCMCの添加量(5質量%)に代えて、デンプンを5質量%添加して正極活性物質粒子ex11を作製したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例11に係る非水電解質電池を作製した。

〔0040〕(比較例1) CMCを添加しなかったこと、すなわち炭素導電バスを有さない正極活物質粒子rf1を作製したこと以外は、上記実施例1と同様にして、比較例1に係る非水電解質電池を作製した。

【0041】(比較例2) CMCを添加しなかったこと、すなわち炭素導電バスを有さない正極活物質粒子rf2を作製したこと以外は、上記実施例2と同様にして、比較例2に係る非水電解質電池を作製した。

【0042】(比較例3) CMCを添加しなかったこと、すなわち炭素導電バスを有さない正極活性物質粒子rf 50

3を作製したこと以外は、上記実施例3と同様にして、比較例3に係る非水電解質電池を作製した。

【0043】(比較例4) CMCを添加しなかったこと、すなわち炭素導電バスを有さない正極活物質粒子rf4を作製したこと以外は、上記実施例4と同様にして、比較例4に係る非水電解質電池を作製した。

〔0044〕(比較例5) CMCを添加しなかったこと、すなわち炭素導電バスを有さない正極活物質粒子rf5を作製したこと以外は、上記実施例5と同様にして、比較例5に係る非水電解質電池を作製した。

【0045】以上で作製した実施例1～11、及び比較例1～5の主要な条件を表1に一覧表示した。

(0046)

[表11]

| オリビン型リン酸リチウムの原料 | | | | | | | 炭素導電バスの原料 | | | |
|-----------------|---------------------------------|-----|-----|------------------|--|------|---|-----------------------------------|---|---------|
| | Li ₂ CO ₃ | CaO | NiO | MnO ₂ | FeC ₂ O ₄ · H ₂ O | P205 | (NH ₄) ₂ PO ₄ · 4H ₂ O | 合成目的物 | CMC | テキストリン |
| 実施例1 | 0.5 | 1.0 | — | — | — | 0.5 | — | Li ₂ CoPO ₄ | 5 wt.% | — |
| 実施例2 | 0.5 | — | 1.0 | — | — | 0.5 | — | LiNiPO ₄ | 5 wt.% | — |
| 実施例3 | 0.5 | — | — | 1.0 | — | 0.5 | — | LiMnPO ₄ | 5 wt.% | — |
| 実施例4 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | LiFePO ₄ | 5 wt.% | — |
| 実施例5 | 0.5 | — | — | — | 0.5 | 0.5 | — | 1.0 | LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄ | 5 wt.% |
| 実施例6 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | 2 wt.% |
| 実施例7 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | 10 wt.% |
| 実施例8 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | 15 wt.% |
| 実施例9 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | 20 wt.% |
| 実施例10 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | 5 wt.% |
| 実施例11 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | — |
| 比較例1 | 0.5 | 1.0 | — | — | — | — | 0.5 | — | Li ₂ CoPO ₄ | — |
| 比較例2 | 0.5 | — | 1.0 | — | — | 0.5 | — | — | LiNiPO ₄ | — |
| 比較例3 | 0.5 | — | — | 1.0 | — | 0.5 | — | — | LiMnPO ₄ | — |
| 比較例4 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 | — | 1.0 | LiFePO ₄ | — |
| 比較例5 | 0.5 | — | — | 0.5 | 0.5 | — | — | 1.0 | LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄ | — |

【0047】[セル試験1]上記で作製した各正極活物質粒子ex-1~11、およびrf-1~5の粉体抵抗を四端子法にて測定した。また、上記で作製した各正極と、対極でもあり参照極でもあるリチウム金属とを用いてテストセルを構成し、4.3V~2.85Vの電位領域での*

*充放電を行って初期容量を求めた。なお、テストセルにおける電流は0.25mA/cm²とした。これらの結果を表2に示した。

【0048】

【表2】

各種正極活物質の導電率及び初期容量

| | 正極活物質粒子(粉体)およびこれを用いたテストセル | | | | | | | |
|---------------|---------------------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
| 導電率 S/cm | 8.3E-05 | 9.8E-05 | 7.9E-05 | 1.2E-06 | 9.3E-05 | 7.7E-07 | 9.8E-03 | 1.3E-02 |
| 放電容量 mAh/g | 113.6 | 110.3 | 131.4 | 146.9 | 137.6 | 142.1 | 141.2 | 127.1 |
| 未反応分 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
| 導電率 S/cm | 9.6E-01 | 6.3E-06 | 5.4E-06 | 3.6E-09 | 6.2E-09 | 8.1E-09 | 3.7E-09 | 5.3E-09 |
| 放電容量 mAh/g | 118.9 | 143.2 | 141.9 | 101.6 | 97.6 | 118.7 | 134.2 | 126.9 |
| 未反応分 | 有 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |

注)導電率は正極活物質粒子を用いて測定。放電容量は各種正極を用いた試験電池により測定。

【0049】表2から次のことが明らかとなった。先ず、比較例1~5にかかる正極活物質粒子(rf-1~5)の導電率は 3.6×10^{-9} S/cm~ 8.1×10^{-9} S/cmと極めて大きいが、実施例1~11に係る正極活物質粒子(ex-1~11)の導電率は、 9.6×10^{-1} S/cm~ 7.7×10^{-7} S/cmであり、前者に比べると大幅に導電性に優れていた。各々の活物質粒子を導電バス組み込みの有無で対比すると、比較例1 (3.6 × 10⁻⁹) : 実施例1 (8.3 × 10⁻¹)、比較例2 (6.2 × 10⁻⁹) : 実施例2 (9.8 × 10⁻¹)、比較例3 (8.1 × 10⁻⁹) : 実施例3 (7.9 × 10⁻⁵)、比較例4 (3.7 × 10⁻⁹) : 実施例4 (1.2 × 10⁻⁶)、比較例5 (5.3 × 10⁻⁹) : 実施例5 (9.3 × 10⁻⁵)であり、各々について導電バス形成の効果が顕著に認められた。

【0050】また、放電容量について見ると、実施例9に係る正極を除き、実施例電極は比較電極に比べ顕著に大きい放電容量を有していた。このことから、本発明によるとオリビン型リン酸リチウム(LiFePO₄)の欠点である導電性の悪さを顕著に改善できることが判る。

【0051】次に、有機物添加量(炭素含有量に対応)と放電容量の関係について説明する。比較例1および実施例6、4、7~9における結果を図1に示した。図1から、焼成用の合成原料に対する有機物添加量と放電容量との関係には極大値が存在することが判る。すなわち、活物質単位質量当たりの放電容量については、合成

原料(LiFePO₄の原料)に対しCMCが5質量%のときに最も放電容量が大きくなり、10質量%を超えると、無添加の場合よりも却って放電容量が小さくなる傾向が認められた。

【0052】この結果から、合成原料に対し、有機物の添加量を10.25質量%以下にするのが好ましい。ここで有機物の添加量が10.25質量%を超えると、無添加、すなわち粒子内に導電バスを有さない粒子よりも放電特性が悪くなるのは、導電性向上による放電容量の増加量よりも、活物質本体(LiFePO₄)量が少なくなることによる放電容量の減少量の方が勝るからであると考えられる。

【0053】なお、オリビン型リン酸リチウム粒子と炭素粉末とを単に混合した場合における導電率の向上は、 10^1 ~ 10^2 オーダー程度であることが判っている。これに対し本発明に係る方法による導電率の向上程度は、上記のごとく 10^3 ~ 10^4 オーダーである。また、従来より使用されている層状構造のコバルト酸リチウムの導電率(S/cm)は 10^{-4} ~ 10^{-5} のオーダーであり、マンガン酸リチウムの導電率は 10^{-5} のオーダーであることから、本発明の方法によると、これらと同等ないしそれ以上の導電性を有するオリビン型リン酸リチウム活物質を提供できることが判る。

【0054】[セル試験2]次にLiFePO₄を正極活物質本体とする実施例4、6~11、および比較例4の各電池について下記条件でレート放電特性を調べた。その結果を表3に示す。なお、各電池は活物質塗布量を

調整することにより、25°Cにおいて600mAhの容量となるように作製されている。

【0055】〈充電条件〉：充電電流600mAで電池電圧が4.2Vになるまで定電流で充電し、4.2Vに到達した後は電流値が30mA以下になるまで定電圧で充電を行った。この後、10分間休止した。

*

各種電池におけるレート特性

| 電池 | 比較例4 | 実施例6 | 実施例4 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 |
|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 1C放電 | 598 | 600 | 601 | 599 | 603 | 598 | 600 | 601 |
| 2C放電 | 212 | 497 | 531 | 536 | 516 | 508 | 521 | 518 |
| 3C放電 | 35 | 83 | 88 | 89 | 86 | 85 | 87 | 86 |
| | 36 | 321 | 379 | 411 | 408 | 399 | 391 | 388 |
| | 6 | 54 | 63 | 69 | 68 | 67 | 65 | 65 |

注)1C(1 It)=600mAh 上段:容量mAh、下段:1C(1 It)容量に対する比率%

【0057】表3から判るように、比較例4は2It/1It比率が35%であり、3It/1It比率が6%と、ハイレート放電特性が悪い。これに対し、粒子内部に導電バスが組み込まれた実施例の各電池は、2It/1It比率が83~89%、3It/1It比率が54~69と顕著に高かった。この結果より本発明によると、オリビン型リン酸リチウムを用いた場合であってもハイレート放電特性に優れた非水電解質電池を提供できることが確認できた。

【0058】〔その他の事項〕

(1) 上記実施例では、導電バスを形成するための有機物としてCMC、デキストリン、デンブンを用いたが、有機物はこれらに限られるものではない。オリビン型リン酸リチウムを合成する際の焼成において炭化し得る広範囲な物質が使用できる。但し、炭化させ易い、良好な導電バスが形成できる等から多糖類が好ましい。

【0059】(2) また、上記実施例においてオリビン型リン酸リチウムの合成原料と、有機物との混合材料を、約600°Cで焼成したが、この温度に限られるものではない。前記焼成温度を400°Cから800°Cの範囲とし、前記有機物が当該温度で炭化されるものとするのがよい。焼成温度が低すぎると、オリビン型リン酸リチウムの合成が不十分になる一方、焼成温度が高すぎると、分解反応が生じる。よって、焼成温度としては、400°Cから800°Cが好ましい。他方、この温度において有機物が炭化しないと、良好な導電バスが形成できない。よって、導電バス形成用の有機物としては、当該温度で十分に炭化されるものを使用するのが好ましい。

【0060】(3) また、負極活物質は、上記黒鉛に限定するものではない。グラファイト、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、およびそれらの混合物等のリチウムイオンを挿入離脱できるものであれば良い。

【0061】(4) また、正極活物質と導電剤との混合

* 〈放電条件〉：それぞれ、放電電流600mA(1It)、放電電流1200mA(2It)、放電電流1800mA(3It)で電池電圧が2.75Vになるまで定電流で放電した。

【0056】

【表3】

は、上記メカノフュージョン法に限定するものではなく、これら材料をスラリー状態で混合しても良く、また他の方法で混合しても良い。

【0062】(5) また、電池の形状は、上記アルミニウムネートを用いた薄型電池に限定するものではなく、外装缶に鉄やアルミニウム材質を用いた角型や円筒型の電池にも適用しうることは勿論であり、また、そのサイズについても特に制限はない。

【0063】(6) また、電解液としては、上記のものに限定されるものではない。リチウム塩としては、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x〔但し、1<x<6で、n=1又は2〕等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を混合して使用することができる。リチウム塩の濃度は特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~1.5モルであることが望ましい。

【0064】(7) また、電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ヤープチロラクトンなどが挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、環状カーボネートと非環状(鎖状)カーボネートとを混合して用いるのが望ましく、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネートを、鎖状カーボネートとしてはジエチルカーボネートを用いることが望ましい。

【0065】(8) また、本発明は、上記液系の電池に限定するものではなく、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、又はこれらの2種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子と、リチウム塩及び電解質を組合せてゲル状にした固体電解質を用いたポリマー電池にも

適用しうることは勿論である。

【0066】ポリマー電池の作製の一例を示すと、先ず、エチレンカーボネート30体積%とジエチルカーボネート70体積%とが混合された混合溶媒に、電解質塩としてのLiPF₆が1Mの割合で添加された電解液を調製し、更に、ポリブロビレングリコールジアクリレート（分子量：約300）と電解液とを質量比で1:1.5となるように混合し、この混合液に重合開始剤としてのt-ヘキシルバーオキシビラレート5000ppm添加したものを収納空間内に注液（5ml）した後、50°Cで3時間加熱して硬化処理することにより作製する。尚、ポリブロビレングリコールジアクリレートと電解液との混合比率は上記の比率に限定するものではないが、導電性や液保持性の点を考慮すると、質量比で1:6～1:2.5程度であることが望ましい。

【0067】

【発明の効果】以上で説明したように本発明によれば、*

*オリビン型リン酸リチウムの欠点である導電性の悪さを顕著に改善できる。したがって、本発明によると、オリビン型リン酸リチウムの正極活性物質としての長所を生かし得た電池、すなわち安全性に優れかつ高容量でハイレート放電特性にも優れた非水電解質電池を安価に提供することができることになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】オリビン型リン酸リチウムの合成原料に対する有機物添加量と、電極放電容量との関係を示すグラフである。

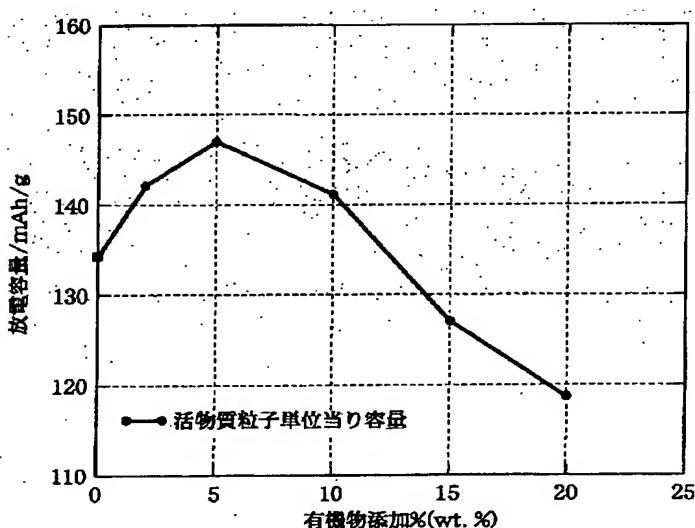
【図2】本発明にかかる導電バス組み込みオリビン型リン酸リチウム粒子の断面を示す概念図である。

【図3】実施例1にかかる非水電解質電池の正面図である。

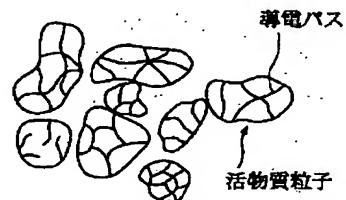
【図4】図3のA-A線矢視断面図である。

【図5】本発明に係る非水電解質電池に用いる電極体の斜視図である。

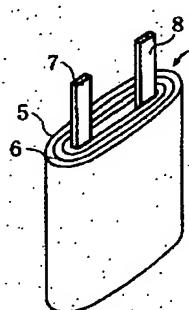
【図1】



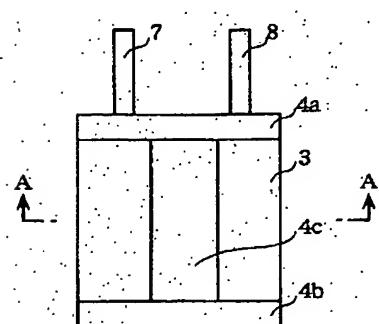
【図2】



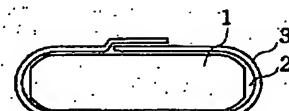
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 生川 訓
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AB01 AD22 AD23 AD25
BA31 BA32 BB04 BC02
5H024 AA01 BB01 BB07 CC02 CC12
DD15 EE01 EE09 FF11 GG02
HH01
5H029 AJ02 AJ03 AJ12 AK03 AL02
AL06 AL07 AL12 AM03 AM05
AM07 BJ02 CJ02 CJ08 EJ04
EJ11 EJ12 HJ01 HJ02
5H050 AA01 AA08 AA15 BA17 CA07
CB02 CB07 CB08 CB11 CB12
CB29 DA10 EA08 EA22 EA23
GA02 GA10 HA01 HA02